

Modified poly(phenylene ether) resin compsn. - comprises modified poly(phenylene ether) and alkenyl aromatic polymer.

Patent Number JP 07292184 A 7 November, 1995

Abstract

JP 07292184 A UPAB: 15 January, 1996

A thermoplastic resin compsn. (I) comprises: (a) 1-99 weight% of a modified poly(phenylene ether) prepared by modifying methyl groups at positions 2 and 6 of the phenyl groups of a poly(phenyl ether), which has a structural unit as shown by formula (I), in which R1, R2 = H or 1-20 C hydrocarbon and having a number average polymerisation deg. (X) of 20-12,000, with amino-methyl gps. present in a ratio of 0.02/X-1/X to the methyl gps.; and (b) 99-1 weight% of an alkenyl aromatic polymer having, mainly, syndiotactic structures.

USE - (I) is used as moulded parts, sheets, tubes, fibres, laminates, and coating material for car parts and electrical and electronic parts.

ADVANTAGE - (I) has good heat resistance, processability and mechanical properties.

Dwg.0/2

Assignee(s)

(SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

Application Information

JP 1994-89671 27 April, 1994

Priority Information

JP 1994-89671 27 April, 1994

Patent Information

Number	Kind	Date	Application	Date
JP 07292184	A	7 November, 1995	JP 1994-89671	27 April, 1994

Bibliographic Fields

Document Identity

(19) 【発行国】

日本国特許庁 (J P)

(12) 【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】

特開平 7 - 2 9 2 1 8 4

(43) 【公開日】

平成 7 年 (1 9 9 5) 1 1 月 7 日

Public Availability

(43) 【公開日】

平成 7 年 (1 9 9 5) 1 1 月 7 日

Technical

(54) 【発明の名称】

熱可塑性樹脂組成物

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08L 25/00 LED

71/12 LQP

【請求項の数】

1

【出願形態】

O L

【全頁数】

1 2

Filing

【審査請求】

未請求

(21) 【出願番号】

特願平 6 - 8 9 6 7 1

(22) 【出願日】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Patent Publication JP07-292184

(43) [Publication Date]

1995 /11/07

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 /11/07

(54) [Title of Invention]

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08L 25/00 LED

71/12 LQP

[Number of Claims]

1

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

12

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Patent Application 06-89671

(22) [Application Date]

平成 6 年 (1 9 9 4) 4 月 2 7 日

1994/04/27

Parties**Applicants**

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

0 0 0 0 0 2 0 9 3

000002093

【氏名又は名称】

[Name]

住友化学工業株式会社

SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD.

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

Osaka Prefecture, Osaka City, Chuo-ku Kitahama 4-5-33

Inventors

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

古田 元信

Furuta Motonobu

【住所又は居所】

[Address]

茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

Ibaraki Prefecture, Tsukuba City, Kitahara 6 Sumitomo Chemical Co. Ltd.

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

山口 登造

Yamaguchi Takanari

【住所又は居所】

[Address]

茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

Ibaraki Prefecture, Tsukuba City, Kitahara 6 Sumitomo Chemical Co. Ltd.

Agents

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s)]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

久保山 隆 (外 1 名)

Kuboyama Takashi (One more)

Abstract

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【構成】

[Constitution]

(a)フェニレン基の2位および/または6位のメチル基の0.02/X~1/X(ここで、Xは数平均重合

The thermoplastic resin composition is characterized by comprising (a) polyphenylene ether modified by aminomethyl

度)の割合がアミノメチル基に変性された変性ポリフェニレンエーテル、及び、(b)主としてシンジオタクチック構造を有するアルケニル芳香族重合体、を主成分として成ることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【効果】

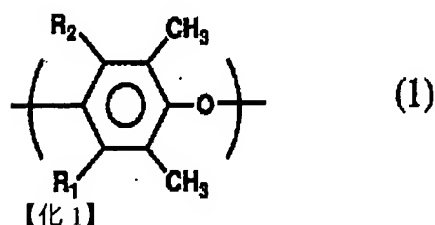
耐熱性、成形加工性、機械的性質などが優れており、このような特性を生かして射出成形や押出成形などにより成形品、シート、チューブ、フィルム、繊維、積層物、コーティング材等に用いられることができる。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a)下記の構造単位(1)



(式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素および炭素数 1~20 の炭化水素基から選ばれる。)からなり、数平均重合度が 20~1200 であるポリフェニレンエーテルにおいて、数平均重合度を X としたとき、フェニレン基の 2 位および/または 6 位のメチル基の $0.02/X \sim 1/X$ の割合がアミノメチル基に変性された変性ポリフェニレンエーテル、及び、(b)主としてシンジオタクチック構造を有するアルケニル芳香族重合体を主成分として成り、成分(a)と成分(b)の比率が、成分(a)が 1~99 重量%、成分(b)が 99~1 重量%である熱可塑性樹脂組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、射出成形や押出成形などにより、成形品などに利用できる新規な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

group in the ratio $0.02/X$ to $1/X$ (here, X is average polymerization degree) of phenylene group at 2nd position and/or methyl group at 6th position, and (b) alkenyl aromatic polymer having syndiotactic structure.

[Result(s)]

The composition has outstanding heat resistance, moldability, mechanical properties. Therefore, it can be used for the molded articles, e.g., sheet, tube, film, fibre, laminated material, coating material, etc. obtained by injection molding or extrusion molding.

[Claim(s)]

[Claim 1]

(a) Structural unit (1)

[Chemical Formula 1]

The thermoplastic resin composition is comprised of (a) polyphenylene ether represented by the above mentioned structural unit (1) (wherein, R_1 and R_2 may be hydrogen atom or hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms) modified by aminomethyl group in the ratio $0.02/X$ to $1/X$ (here, X is average polymerization degree) of phenylene group at 2nd position and/or methyl group at 6th position, and (b) alkenyl aromatic polymer having syndiotactic structure. The proportion of components (a) and (b) is, component (a) 1 to 99% by weight, and component (b) 99 to 1% by weight.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

The invention relates to the thermoplastic resin composition that can be used for molded articles obtained by injection molding or extrusion molding.

【0002】

【従来の技術】

ポリフェニレンエーテルは耐熱性、耐熱水性、寸法安定性および機械的、電気的性質などの優れた性質を有する樹脂であるが、一方、その溶融粘度が高いために成形加工性が非常に悪い、また耐薬品性が悪い、耐熱衝撃性が低い等の欠点を有している。

【0003】

ポリフェニレンエーテルの成形加工性を改良する試みとしては、ポリフェニレンエーテルにポリスチレンを配合する方法が知られている。

ただし、この方法ではポリフェニレンエーテルの成形加工性は改良されるが、ポリフェニレンエーテルの耐熱性が著しく低下し、耐衝撃性も充分でないという問題が生じる。

【0004】

特開昭 57-108153 号公報にはポリフェニレンエーテルに、オレフィンとグリシジルメタクリレートおよび/またはグリシジルアクリレートとの共重合体を配合することにより耐衝撃性の優れた組成物が得られると記載されているが組成物の成形加工性、耐熱性などに依然問題が残る。

一方、特開平 1-245052 号、特開昭 62-257950 号公報にはポリフェニレンエーテルにシンジオタクチック構造を有するアルケニル芳香族重合体を配合して成る熱可塑性樹脂組成物が開示されている。

しかしながら、この場合でも該熱可塑性樹脂組成物の耐熱性、機械的性質は必ずしも充分ではなく、さらに優れた耐熱性、機械的性質などを有する熱可塑性樹脂組成物は市場の要望するところであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ポリフェニレンエーテルの有する優れた機械的性質、耐熱性などの特性を改良し、しかも成形加工性、耐衝撃性なども改良した安価な熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

[0002]

[Prior Art]

Although, polyphenylene ether excels in heat resistance, water resistance, dimensional stability and mechanical and electrical properties, the molding properties are very bad because of high melt viscosity. Moreover, it has low chemical resistance and impact resistance.

[0003]

In order to improve the moldability of polyphenylene ether, the method of blending polyphenylene ether with polystyrene is introduced.

However, the moldability of polyphenylene ether is improved, but heat resistance and impact resistance were inadequate.

[0004]

The resin composition with improved impact resistance after blending polyphenylene ether with copolymer of olefin and /or glycidyl methacrylate is mentioned in patent no. JP57-108153, but the problem of moldability, impact resistance, etc. still exists.

On the other hand, thermoplastic resin composition in which polyphenylene ether blended with alkenyl aromatic polymer possessing syndiotactic structure is mentioned in Patent Publication JP01-245052, JP62-257950.

But, heat resistance, mechanical properties of the thermoplastic resin composition were not adequate, furthermore thermoplastic resin composition with superior heat resistance, mechanical property, etc. was in demand.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

The objective of the invention is to improve the mechanical properties, heat resistance of polyphenylene ether, and provides an inexpensive thermoplastic resin composition with improved moldability, impact resistance, etc..

[0006]

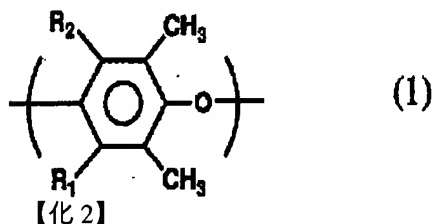
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの問題点を解決するため鋭意検討の結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、次に記す発明からなる。

【0007】

(a)下記の構造単位(1)



(式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素および炭素数 1~20 の炭化水素基から選ばれる。)からなり、数平均重合度が 20~1200 であるポリフェニレンエーテルにおいて、数平均重合度を X としたとき、フェニレン基の 2 位および/または 6 位のメチル基の $0.02/X \sim 1/X$ の割合がアミノメチル基に変性された変性ポリフェニレンエーテル、及び、(b)主としてシンジオタクチック構造を有するアルケニル芳香族重合体を主成分として成り、成分(a)と成分(b)の比率が、成分(a)が 1~99 重量%、成分(b)が 99~1 重量%である熱可塑性樹脂組成物。

【0008】

次に本発明を詳細に説明する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物において用いられる成分(a)は、一般式(1)に示されるようなポリフェニレンエーテルにおけるフェニレン基の 2 位および/または 6 位のメチル基の一部がアミノメチル基($-\text{CH}_2\text{NH}_2$)に変性された構造単位を有する変性ポリフェニレンエーテルである。

該アミノメチル基に置き換えられた構造単位は、ポリフェニレンエーテルの末端の構造単位であってもよく、末端でなく主鎖の中間であってもよい。

特に、該アミノメチル基に置き換えられた構造単位が、ポリフェニレンエーテルの末端の構造単位であるものが好ましい。

[Means to Solve the Problems]

The inventor achieved the objective of the invention, and the invention was complete.

In other words

[0007]

(a) below-mentioned structural unit (1)

[Chemical Formula 2]

The resin composition is comprised of (a) polyphenylene ether represented by the above mentioned structural unit (1) (wherein, R_1 and R_2 may be hydrogen atom or hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms) modified by aminomethyl group in the ratio $0.02/X$ to $1/X$ (here, X is average polymerization degree) of phenylene group at 2nd position and /or methyl group at 6th position, and (b) alkenyl aromatic polymer having syndiotactic structure. The proportion of components (a) and (b) is, component (a) 1 to 99% by weight, and component (b) 99 to 1% by weight.

[0008]

The invention is explained in detail.

As for component (a) used in thermoplastic resin composition of the invention, it is modified polyphenylene ether possessing structure unit where part of phenylene group at 2nd position and /or methyl group at 6th position is modified by aminomethyl group ($-\text{CH}_2\text{NH}_2$).

The structural that can substitute aminomethyl group can be structural unit of terminal of polyphenylene ether, or can present in the main chain.

Specifically, the structural that can substitute aminomethyl group is preferred to be structural unit of terminal of polyphenylene ether.

【0009】

該成分(a)の変性ポリフェニレンエーテルは、その数平均重合度をXとしたとき、フェニレン基の2位および/または6位のメチル基の0.02/X~1/X、好ましくは0.05/X~1/Xがアミノメチル基に変性されたものであることを特徴とする。

アミノメチル基がフェニレン基の2位および6位のメチル基の0.02/X未満では、熱可塑性樹脂組成物の成分として用いたときに、耐熱性や機械的物性の向上が充分ではないので好ましくない。

【0010】

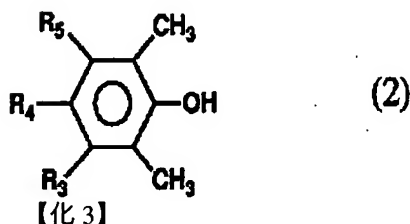
該成分(a)の変性ポリフェニレンエーテルとして、前記の一般式(1)で示される構造単位が数平均で20~1200、さらに好ましくは30~1000であるものが用いられる。

一般式(1)で示される構造単位の数がこの範囲外であると、樹脂の加工性が悪くなったり、あるいは機械的物性が不十分となったりして好ましくない。

【0011】

次に、該成分(a)の変性ポリフェニレンエーテルの製造方法について説明する。

該成分(a)の変性ポリフェニレンエーテルの製造方法としては、下記の一般式(2)



(式中、R₃、R₄、R₅は、それぞれ独立に水素および炭素数1~20の炭化水素基から選ばれる。)で示される核置換フェノール類を、酸化カップリング触媒を用いて重合する方法において、一般式(3)

【0013】

【0009】

In component (a) modified polyphenylene ether, when the number average polymerization degree is X, 0.02/X to 1/X of methylene group at 2nd or/and 6th position of phenylene group, preferably 0.05/X to 1/X is modified by amino methyl.

If amino methyl group is less than 0.02/X of methylene group at 2nd or/and 6th position of phenylene group, the improvement results of heat resistance or mechanical properties of thermoplastic resin composition are unsatisfactory.

【0010】

As modified polyphenylene ether component (a), the structural unit represented by above mentioned general formula (1) having number average 20 to 1200, preferably 30 to 1000 is preferred.

If the number of structural unit is out of the range, the moldability of the resin becomes bad, and mechanical properties are inadequate.

【0011】

Next, the preparation method for component (a) modified polyphenylene ether is explained.

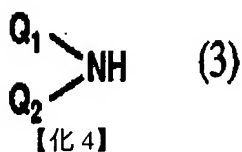
As manufacturing method for component (a) modified polyphenylene ether, substituted phenol series represented by general formula (2) was polymerized using oxidative coupling catalyst.

【0012】

[Chemical Formula 3]

(Wherein, R₃, R₄, R₅ may be hydrogen or hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms).

【0013】



[Chemical Formula 4]

(式中、 Q_1 および Q_2 は、それぞれ独立に水素、炭素数 1~24 のアルキル基および炭素数 7~24 のアラルキル基から選ばれる。ただし、 Q_1 と Q_2 が共に水素であるものは含まず、また Q_1 と Q_2 がアルキレン基であって環を形成して結ばれているものも含む。)で示されるアミン類を、前記の核置換フェノール 1 モルに対して 0.001~0.2 モル存在させて重合を行い、得られた該ポリフェニレンエーテルを熔融混練することを特徴とする変性ポリフェニレンエーテルの製造方法が好ましい。

さらに詳しく説明すると、一般式(2)で示される核置換フェノール類を、酸化カップリング触媒を用いて重合する方法において、一般式(3)で示されるアミン類を、存在させて重合する。

該アミン類は、使用する核置換フェノール類 1 モルに対して 0.001~0.2 モル、好ましくは 0.005~0.05 モル存在させる。

使用割合が核置換フェノール類 1 モルに対して 0.001 モルより少ない場合は品質の優れたポリフェニレンエーテルが得られないので好ましくなく、また 0.2 モルより多い場合は実用的な分子量のポリフェニレンエーテルが得られないので好ましくない。

このようにして該アミン類を側鎖に有するポリフェニレンエーテルを得ることができる。

次に、ここでいう核置換フェノール類とは一般式(2)で示されるものであり、核置換フェノール類は単独で、もしくは 2 種以上を併用して用いることができる。

好ましい核置換フェノール類としては、2,6-ジメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール等を挙げることができる。

特に 2,6-ジメチルフェノールが好ましい。

【0014】

次に、一般式(3)で示されるアミン類としては、具体的には n-プロピルアミン、iso-プロピルアミン、n-ブチルアミン、iso-ブチルアミ

The polymerization is carried out when amine group represented by general formula 3 (wherein, Q_1 and Q_2 is hydrogen, alkyl group having 1 to 24 carbon atoms, and aralkyl group having 7 to 24 carbon atoms. Q_1 and Q_2 cannot be hydrogen at the same time, further if Q_1 and Q_2 are alkenyl group, they can be bonded after the formation of ring) is present in 0.001 to 0.2 mole with respect to 1 mole of substituted phenol, and obtained polyphenylene ether is melted and kneaded to get modified polyphenylene ether.

Furthermore, when explained in detail, during the polymerization of substituted phenols represented by general formula (2) using oxidative coupling catalyst, the polymerization is carried out in the presence of amine group represented by general formula (3).

Amine group is preferred to be present in the range 0.001 to 0.2 mole, preferably 0.005 to 0.05 mole with respect to 1 mole of substituted phenol series.

If the amount is less than 0.001 mole with respect to 1 mole of substituted phenol series, good quality polyphenylene ether cannot be obtained. If it exceeds 0.2 mole, polyphenylene ether of appropriate molecular weight is not obtained, hence undesirable.

In this way, polyphenylene ether having amine group in the side chain can be obtained.

Next, substituted phenols are represented by general formula (2). They can be used independently or in combination of at least two kinds.

The preferred substituted phenol is 2,6-dimethyl phenol, 2,3,6-trimethyl phenol etc.

Specifically, 2,6-dimethyl phenol is preferred.

[0014]

The concrete examples of amine group represented by general formula (3) are primary amines, e.g., n-propyl amine, iso-propyl amine, n-butylamine, iso-butylamine, s-butyl

ン、sec-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ラウリルアミン、ベンジルアミン等の1級アミン、およびジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-iso-ブチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ピペリジン、2-ピペコリン等の2級アミンが挙げられる。

なお、一般式(3)を繰り返し単位として含むとみなされるような多価アミンも一般式(3)で表されるアミンと等価であり、このような多価アミンの例としてはエチレンジアミン、ピペラジン、1,3-ジピペリジルプロパン等が挙げられる。

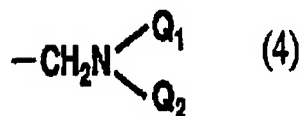
【0015】

具体的には、一般式(3)で示されるアミン類と、公知の銅化合物、マンガン化合物あるいはコバルト化合物と塩基類から選ばれた配位子を組合わせた触媒系を用いることが好ましい。

たとえば、特開昭 53-79993 号公報に記載のように、マンガン塩、塩基性反応媒体および 2 級アミンからなる触媒の存在下、フェノール系単量体と酸素を酸化カップリングする方法、あるいは特開昭 63-54424 号公報に記載のように、核置換フェノール類を触媒の存在下有機溶媒中で酸素含有ガスにより酸化重合させる方法で、触媒として、二価のマンガン塩類の 1 種または 2 種以上を含むマンガン化合物、周期律表 IA 族金属の水酸化物、アルコキシド類またはフェノキシド類、IIA 族金属の水酸化物、酸化物から選ばれた少なくとも一種の塩基性化合物、アルカノールアミン類、およびアミン類を含む触媒系を使用する方法が挙げられる。

【0016】

このようにして、下記の一般式(4)



【化 5】

(式中、Q₁ および Q₂ は、それぞれ独立に水素、炭素数 1~24 のアルキル基および炭素数 7~24

amine, n- hexyl amine, n- octylamine, 2- ethylhexyl amine, cyclohexylamine, lauryl amine, benzylamine; secondary amines, e.g., diethylamine, di-n- propyl amine, di-n- butylamine, di-iso- butylamine, di-n- octylamine, piperidine, 2- pipercoline, etc.

Furthermore, polyvalent amine having repeating units represented by general formula (3) is represented by general formula (3). The examples are ethylenediamine, piperazine, 1, 3- di bipyridyl propane etc.

【0015】

The catalysts combining ligand selected from well-known copper compound, manganese compound or cobalt compound and salts with amines represented by general formula (3) are used.

For example, oxidative coupling of phenol monomer and oxygen in the presence of catalyst comprising manganese salt, basic reaction medium and secondary amine is mentioned in JP53-79993, oxidative coupling of substituted phenol by gas containing oxygen in organic solvent in the presence of catalyst is mentioned in JP63-54424. As catalyst, manganese compound including 1 kind or atleast two kind of bivalent manganese salts, hydroxides of periodic table group IA metal, alkoxide or phenoxide series, hydroxides, oxides of periodic table group IIA metal, or catalyst containing alkanolamine and amines, can also be used.

【0016】

Polyphenylene ether possessing structural unit modified at phenylene group at 2nd position and/or methyl group at 6th position by the group represented by general formula (4)

[Chemical Formula 5]

(Wherein, Q₁ and Q₂ is hydrogen, alkyl group having 1 to 24 carbon atoms. and aralkyl group having 7 to 24 carbon atoms.

炭素数 1~24 のアルキル基および炭素数 7~24 のアラルキル基から選ばれる。ただし、Q₁ と Q₂ が共に水素であるものは含まず、また Q₁ と Q₂ がアルキレン基であって環を形成して結ばれているものも含む。)で示される基によって、フェニレン基の 2 位および/または 6 位のメチル基が変性された構造単位を有するポリフェニレンエーテルを得ることができる。

【0017】

上記第 2 級または第 3 級アミンが結合した構造単位は、ポリフェニレンエーテルの末端の構造単位であってもよく、末端でなく主鎖の中間であってもよい。

特に該構造単位がポリフェニレンエーテルの末端の構造単位であるものは、それを得ることが容易であるので好ましい。

【0018】

次に、このようにして得られたフェニレン基の 2 位および/または 6 位のメチル基に第 2 級または第 3 級アミンが結合したポリフェニレンエーテルを脱揮しながら熔融混練することにより、本発明の熱可塑性樹脂組成物の成分 (a) の変性ポリフェニレンエーテルを得ることができる。

該熔融混練は、シリンダー設定温度 200~300 deg C、好ましくは 230~280 deg C で行うことがよい。

シリンダー設定温度が 200 deg C 未満では原料ポリフェニレンエーテルの成形加工性が悪く、またシリンダー設定温度が 300 deg C を越えるとポリフェニレンエーテルの分解が生じるので好ましくない。

熔融混練には一般に使用されている一軸または二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることが好ましい。

【0019】

熔融混練を行うときにラジカル開始剤を配合して熔融混練することもできる。

また、予め該ポリフェニレンエーテルに、ラジカル開始剤を配合して熔融混練することもできる。

好ましく用いられるラジカル開始剤としては、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ジメチル-2,5-ビス(ハイドロパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジ

carbon atoms, and aralkyl group having 7 to 24 carbon atoms. Q₁ and Q₂ cannot be hydrogen at the same time, further if Q₁ and Q₂ are alkenyl group, they can be bonded after the formation of ring).

[0017]

The structural bonded with above-mentioned secondary or tertiary amine can be structural unit of terminal of polyphenylene ether, or can present in the chain.

Specifically, structural unit of terminal of polyphenylene ether can be obtained easily.

[0018]

The component (a) modified polyphenylene ether can be obtained by carrying out melting and kneading along with evaporation of polyphenylene ether bonded with secondary or tertiary amine at phenylene group at 2nd position and/or methyl group at 6th position.

During melting and kneading, the cylinder temperature is 200 to 300°C, preferably 230 to 280°C.

If cylinder temperature is less than 200°C, the moldability of raw material polyphenylene ether is bad. If exceeds 300°C, the disintegration of polyphenylene ether is observed, hence undesirable.

The kneader, e.g., monoaxial or biaxial extruder, various kneaders, etc. can be used for melting and kneading.

[0019]

While melting and kneading, radical initiator can also be blended.

In addition, radical initiator can be blended with polyphenylene ether, and then melting and kneading can be carried out.

The examples of radical initiator are cumene hydroperoxide, t-butyl hydroperoxide, dimethyl-2,5-bis(hydroperoxy) hexane, 1,3-bis(t-butyl peroxy isopropyl) benzene, di-t-butyl peroxide, 2,6-di-t-butyl-4-methyl phenol etc.

-t-ブチルパーオキサイド、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールなどが挙げられる。

【0020】

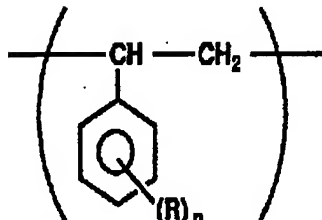
本発明の熱可塑性樹脂組成物の成分(a)の変性ポリフェニレンエーテル、およびその原料ポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/c (0.5g/dl のクロロホルム溶液について 25 deg C で測定した値)は、0.30~0.65dl/g の範囲が好ましい。

η_{sp}/c が 0.30dl/g 未満では組成物の耐熱性が著しく低下し、また η_{sp}/c が 0.65dl/g を越えると組成物の成形性が悪くなり好ましくない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の成分(a)のポリフェニレンエーテルには必要に応じて未変性のポリフェニレンエーテルを加えることができる。

【0021】

本発明における成分(b)アルケニル芳香族重合体は、一般式、



【化 6】

(式中、R は水素原子、ハロゲン原子あるいは炭素、酸素、窒素、硫黄、リンまたは珪素原子を含む置換基を示し、n は 1~3 の整数を示す。)で表される繰返し単位を有する重合度 5 以上の重合体であり、かつ、その立体規則性が主としてシンジオタクチック構造であるアルケニル芳香族重合体である。

本発明におけるアルケニル芳香族重合体は上記一般式で示される構造単位(繰返し単位)を有するものであり、ポリスチレンをはじめ、ポリアルキルスチレンやポリハロゲン化スチレンなどの様々な核置換ポリスチレンがある。

[0020]

The preferred range of reduced viscosity η_{sp}/c (measured in 0.5g/dlchloroform solution at 25⁰C) of component (a) modified polyphenylene ether, and raw material polyphenylene ether is 0.30 to 0.65 dl/g.

When η_{sp}/c is less than 0.30 dl/g, the heat resistance of composition decreases considerably. If exceeds 0.65 dl/g, moldability of composition becomes bad, hence undesirable.

It is possible to add unmodified polyphenylene ether to component (a) polyphenylene ether, if required.

[0021]

The component (b) alkenyl aromatic polymer is a polymer having repeating units represented by general formula (6) with polymerization degree atleast 5, and it is alkenyl aromatic polymer having stereoregular syndiotactic structure. General Formula,

[Chemical Formula 6]

(Wherein, R may be hydrogen, halogen, or substituent group including carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, phosphorus or silicon atom, n shows integer from 1 - 3).

Alkenyl aromatic polymer represented by the above mentioned general formula includes substituted polystyrene, e.g., polystyrene, polyalkylstyrene or polyhalogenated styrene, etc.

上記の一般式中の R、n は上述した如きものである。

すなわち、該置換基(R)は、水素原子や塩素、臭素、沃素などのハロゲン原子、あるいは炭素、酸素、窒素、硫黄、リンまたは珪素原子を含む置換基である。

ここで、炭素原子を含む置換基の具体例としては、炭素数 1~20 のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基など)あるいは炭素数 1~20 のハロゲン置換アルキル基(例えば、クロロメチル基、プロモメチル基、クロロエチル基など)があり、炭素原子と酸素原子を含む置換基の具体例としては、炭素数 1~10 のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基など)あるいは炭素数 1~10 のカルボキシエステル基(例えば、カルボキシメチルエステル基、カルボキシエチルエステル基など)があり、炭素原子と珪素原子を含む置換基の具体例としては、炭素数 1~20 のアルキルシリル基(トリメチルシリル基など)があり、炭素原子と窒素原子を含む置換基の具体例としては炭素数 1~20 のアルキルアミノ基(ジメチルアミノ基など)やシアノ基がある。

さらに、硫黄原子を含む置換基の具体例としては、スルホニル基、スルホン酸アルキルエステル基、アルキルチオ基あるいはメルカプト基があり、リン原子を含む置換基の具体例としては、リン酸エステル基、亜リン酸エステル基あるいはアルキルホスフィニル基がある。

【0022】

また、本発明におけるアルケニル芳香族重合体の具体例を挙げれば、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(o-メチルスチレン)、ポリ(2,4-ジメチルスチレン)、ポリ(2,5-ジメチルスチレン)、ポリ(3,4-ジメチルスチレン)、ポリ(3,5-ジメチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)などのポリ(アルキルスチレン);ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(o-クロロスチレン)、ポリ(p-ブロモスチレン)、ポリ(m-ブロモスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、ポリ(m-フルオロスチレン)、ポリ(o-フルオロスチレン)、ポリ(o-メチル-p-フルオロスチレン)などのポリ(ハロゲン化スチレン);ポリ(p-クロロメチルスチレン)、ポリ(m-クロロメチルスチレン)、ポリ(o-クロロメチルスチレン)などのポリ(ハロゲン置換アルキルスチレン);ポリ(p-メトキシスチレン)、ポ

R, n is same as above.

In other words, the substituent group (R) may be hydrogen atom or halogen atom, such as chloride, bromide, iodide, or carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, phosphorus or silicon atom.

The examples of substituent group including carbon atoms are alkyl group having 1 to 20 carbon atoms (e.g., methyl, ethyl, isopropyl, tertiary butyl group, etc.) or halogen substituted alkyl group having 1 to 20 carbon atoms (e.g., chloromethyl group, bromo methyl group, chloroethyl group, etc.). The examples of substituent group including carbon and oxygen atoms are alkoxy group having 1 to 10 carbon atoms (e.g., methoxy, ethoxy, isopropoxy group, etc.) or carboxylate ester having 1 to 10 carbon atoms (e.g., carboxylate methyl ester, carboxylate ethyl ester, etc.). The examples of substituent group including carbon and silicon atoms are alkyl silyl group having 1 to 20 carbon atoms (trimethylsilyl group, etc.). The examples of substituent group including carbon and nitrogen atoms are alkyl amino group having 1 to 20 carbon atoms (dimethylamino group, etc.). or cyano group.

Furthermore, the substituent group including sulfur atom is sulfonyl group, alkyl ester sulfonate, alkyl thio group or a mercapto group. The substituent group including phosphorus atom is phosphate ester, phosphite ester, or alkyl phosphenyl group.

[0022]

In addition, the examples of alkenyl aromatic polymer are polystyrene, poly(p-methylstyrene), poly(m-methylstyrene), poly(o-methylstyrene), poly(2,4-dimethyl styrene), poly(2,5-dimethyl styrene), poly(3,4-dimethyl styrene), poly(3,5-dimethyl styrene), poly(p-tertiary butyl styrene) or other poly(alkyl styrene); poly(p-chlorostyrene), poly(m-chlorostyrene), poly(o-chlorostyrene), poly(p-bromostyrene), poly(m-bromostyrene), poly(p-fluorostyrene), poly(m-fluorostyrene), poly(o-fluorostyrene), poly(o-methyl-p-fluorostyrene) or other poly (halogenated styrene); poly(p-chloromethyl styrene), poly(m-chloromethyl styrene), poly(o-chloromethyl styrene) or other poly(halogen substituted alkyl styrene); poly(p-methoxy styrene), poly(m-methoxy styrene), poly(o-methoxy styrene), poly(p-ethoxy styrene), poly (m-ethoxy styrene), poly(o-ethoxy styrene) or other poly(alkoxy styrene); poly(p-carboxymethyl styrene), poly (m-carboxymethyl styrene), poly (o-carboxymethyl styrene) or other poly

リ(m-メトキシスチレン)、ポリ(o-メトキシスチレン)、ポリ(p-エトキシスチレン)、ポリ(m-エトキシスチレン)、ポリ(o-エトキシスチレン)などのポリ(アルコキシスチレン);ポリ(p-カルボキシメチルスチレン)、ポリ(m-カルボキシメチルスチレン)、ポリ(o-カルボキシメチルスチレン)などのポリ(カルボキシエステルスチレン);ポリ(p-ビニルベンジルプロピルエーテル)などのポリ(アルキルエーテルスチレン);ポリ(p-トリメチルシリルスチレン)などのポリ(アルキルシリルスチレン);ポリ(ビニルベンゼンスルホン酸エチル)さらにはポリ(ビニルベンジルジメトキシホスファイド)などが挙げられる。)

【0023】

本発明における(b)アルケニル芳香族重合体は主としてシンジオタクチック構造を有するものである。

シンジオタクチック構造は核磁気共鳴(NMR)によって定量化することが可能であり、具体的にはポリマーをo-ジクロロベンゼンに溶解して NMR 測定を行ない、マクロモレキュラー・ヘミー(Makromolekulare Chemie.)1982年発刊、第3巻、181-185ページの帰属を参考に行なった後、該当ピークの強度からポリマーのタクチシティを定量する。

【0024】

本発明における、その立体規則性が主としてシンジオタクチック構造を有するアルケニル芳香族重合体は、特開昭 63-191811 号に記載の方法に従って製造することが最も好ましい。

次にこの製造法について詳細に説明する。

該製法によると、触媒成分(A)、(B)及び(C)を使用するが、それらの組成は以下の通りである。

即ち、触媒成分 (A) :									
In other words, catalyst component (A) :									

(carboxylate styrene); poly(p-vinyl benzyl propyl ether) or poly(alkyl ether styrene); poly(p-trimethylsilyl styrene) or other poly(alkyl silyl styrene); poly(vinyl ethyl benzene sulfonate), poly(vinylbenzyl dimethoxy phosphide) etc.

[0023]

Alkenyl aromatic polymer (b) possesses syndiotactic structure.

The syndiotactic structure can be determined by nuclear magnetic resonance (NMR). The NMR measurement is carried out after dissolving polymer in o-dichlorobenzene after referring Makromolekulare Chemie (Makromolekulare Chemie, 1982 issues, Volume 3, pages 181-185. The intensity of peak measures the tacticity of polymer.

[0024]

In this invention, stereoregular alkenyl aromatic polymer possessing syndiotactic structure is manufactured referring patent publication JP63-191811.

The manufacturing method is explained as follows.

In the preparation, catalyst component (A), (B) and (C) are used, and the composition is as follows.

一般式 M (R) (O R ,		m X	n					m)
General Formula M (R) 	O R &a pos ;		m X	n					m)

の炭化水素基、X はハロゲン原子を表す。

hydrocarbon group, X is halogen atom.

l、m、n は $l \geq 0$ 、 $m \geq 0$ 、 $n - (l+m) \geq 0$ なる数字を表す。

l, m, n shows numeral, e.g., $l \geq 0$, $m \geq 0$, $n - (l+m) \geq 0$.

n は遷移金属の原子価に対応する。

n corresponds to atomic valency of transition metal.

)で表される遷移金属化合物と、

Aluminoxane obtained by reacting transition metal compound represented by), catalyst component (B): trialkyl aluminium and water, and organic compound having atleast two hydroxy group represented by the general formula I, II, III, IV, V, or VI.

触媒成分(B): トリアルキルアルミニウムと水との反応によって得られるアルミノオキサン、および、

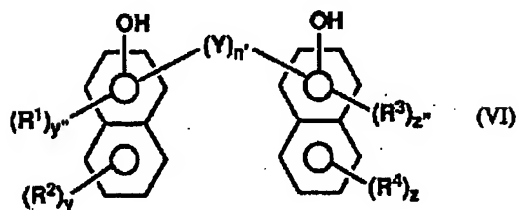
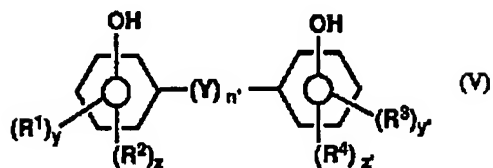
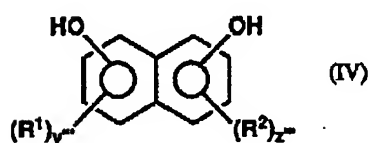
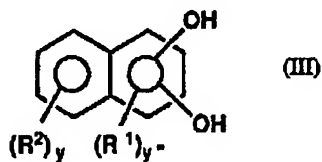
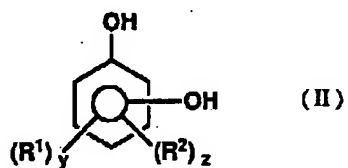
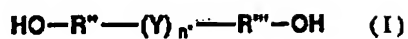
触媒成分(C): 一般式 I、II、III、IV、V または VI に示す少なくとも 2 個の水酸基を有する有機化合物

【0025】

[0025]

【化 7】

[Chemical Formula 7]

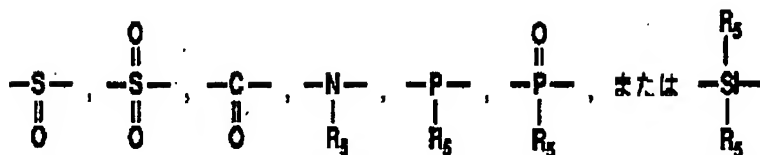


(式中、R'、R'、R' は炭素数 1~20 の炭化水素基、Y は炭素数 1~20 の炭化水素基、-O-、-S-、-S-S-)

【0026】

{ wherein, R', R'' is hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, Y is hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, -O-, -S-, -S-S- }

[0026]



【化 8】

[Chemical Formula 8]

(式中、 R^5 は水素又は炭素数 1~6 の炭化水素基を表す。)を表す。

ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素数 1~20 の炭化水素基、水酸基、ニトロ基、ニトリル基、ヒドロカルビロキシ基またはハロゲン原子を表す。

この場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一であっても異なってもよい。

n' は 0 または 1 以上の整数であり、単位 Y の繰り返し回数を表す。

また y 、 y' 、 y'' 、 y''' 、 z 、 z' 、 z'' および z''' は芳香族環に結合している置換基の数を表す。

y 、 y' 、 z および z' は 0 または 1 から 4 までの整数、 y'' 、 z'' は 0 または 1 から 2 までの整数、 y''' 、 z''' は 0 または 1 から 3 までの整数を表す。

〕から成る触媒を使用して立体規則性が主としてシンジオタクチック構造を有するアルケニル芳香族重合体を製造するものである。

ここで、該アルケニル芳香族重合体の重合に、これら触媒系を適用する場合には触媒成分(A)及び(B)だけを用いることも、又、(A)、(B)及び(C)を用いることも可能である。

触媒成分(C)は重合に供する前に、予め触媒成分(A)と反応させた後に用いることが必要である。

【0027】

反応は -20 deg C から 200 deg C の温度で、炭化水素溶媒あるいはハロゲン化炭化水素溶媒、エーテル等の極性溶媒中で行なうことができる。

触媒成分(C)は直接反応に用いてもよいが、触媒成分(A)がハロゲン含有遷移金属化合物の場合には、反応中に発生するハロゲン化水素を捕獲する目的で、反応系にアンモニア、ピリジンまたはアルキルアミン等を添加することも可能である。

この場合、析出したハロゲン化水素含有化合物を除去した後、重合に供することが好ましい。

また、予め触媒成分(C)を金属ナトリウム等のアルカリ金属、または水素化リチウム等のアルカリ金属の水素化物との反応により、金属アルコラート、金属フェノラート、金属ナフトラート等を合成し、本反応に供してもよい。

(wherein, R^5 may be hydrogen or hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms).

Here, R^1 、 R^2 、 R^3 and R^4 may be hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, hydroxy group, nitro group, nitrile group, hydrocarboxy group or halogen atom.

In this case, R^1 、 R^2 、 R^3 and R^4 may be same or different.

n' is an integer 0 or atleast 1. Unit Y represents number of repetitions.

In addition y 、 y' 、 y'' 、 z 、 z' 、 z'' and z''' shows the number of substituent group bonded to aromatic ring.

y 、 y' 、 z and z' is an integer 0 or 1 to 4. y'' 、 z'' is 0 or 1 to 2, and y''' 、 z''' is 0 or 1 to 3.

Alkenyl aromatic polymer of mainly stereoregular syndiotactic structure is manufactured using catalyst comprising [].

During the polymerization of alkenyl aromatic polymer, catalyst component (A) and (B), or, (A), (B), and (C) can be used.

It is necessary to react catalyst component (C) with catalyst component (A) before polymerization.

[0027]

The reaction is carried out at -20 to 200°C in hydrocarbon solvent or halogenated hydrocarbon solvent, polar solvent, such as ether, etc..

It is possible to use catalyst component (C) for direct reaction, but when the catalyst component (A) is halogen-containing transition metal compound, it is possible to add ammonia, pyridine or alkyl amine etc. in the reaction to trap hydrogen halide produced during the reaction.

In this case, after removing precipitated hydrogen halide compound, it is used for polymerization.

In addition, catalyst component (C) is used to synthesize metal alcoholate, metal phenolate, metal naphtholate, etc. by the reaction of alkali metal, e.g., sodium metal, or, hydride of alkali metal, e.g., lithium hydride, or can be supplied to main reaction.

この場合、析出したアルカリ金属塩を除去した後、重合に供することが好ましい。

さらには、触媒成分(A)がヒドロカルビロキシ基を含有する場合には、予め触媒成分(C)を酢酸等のカルボン酸と反応させ、エステル化合物として本反応に供することも可能である。

なお、遷移金属化合物と少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物の反応では、該有機化合物の少なくとも2個の水酸基が同一の遷移金属と結合した形態を有する化合物が生成していると考えられる。

各触媒成分の添加量として、触媒成分(A)は遷移金属原子として $10^{-10} \sim 10^3$ mmol/l、好ましくは $10^{-7} \sim 10^2$ mmol/l の範囲で使用できる。

触媒成分(B)は触媒成分(A)に対して、アルミニウム原子/遷移金属原子として 1~100,000、好ましくは 10~10,000 で使用できる。

触媒成分(C)は触媒成分(A)の遷移金属原子に対して 0.01~4(mol 比)で使用できる。

【0028】

本発明における、アルケニル芳香族単量体の具体例として、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、o-クロルスチレン、p-クロルスチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。

これらの化合物は単独の重合または2種類以上の共重合に用いることができるが、本発明は上記化合物に限定されるべきものではない。

重合方法も特に限定されるべきものではないが、例えば、溶媒としてブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒またはメチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素溶媒、またはモノマーである芳香族ビニル化合物を溶媒として用いることができる。

重合方式としては、回分式または連続式重合のどちらも可能である。

重合温度は-50 deg C から 200 deg C の範囲を取り得るが、特に-20 deg C と 100 deg C の範囲が好ましい。

かかる重合法によって得られる重合体は分別等の処理を施さなくても、従来にない高いシンジオタクティシティーを有するものとなるが、

In this case, after removing precipitated alkali metal salt, it is used for polymerization.

Furthermore, when catalyst component (A) contains hydrocarboxy group, firstly catalyst component (C) is reacted with carboxylic acid, such as acetic acid, and is supplied to the main reaction as ester compound.

Furthermore, during the reaction of transition metal compound and organic compound having atleast two hydroxy group, the formation of compound having configuration bonded to transition metal having same hydroxy group is presumed.

The amount of each catalyst component, catalyst component (A) as transition metal atom is $10^{-10} \sim 10^3$ mmol/l, preferably $10^{-7} \sim 10^2$ mmol/l.

The catalyst component (B) as aluminum atom/transition metal atom is 1-100,000, preferably 10~10,000, with respect to catalyst component (A).

The catalyst component (C) is 0.01-4 (mole ratio) with respect to transition metal atom of the catalyst component (A).

[0028]

The examples of alkenyl aromatic monomer are styrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, o, p-dimethyl styrene, o-ethyl styrene, m-ethyl styrene, p-ethyl styrene, o-chlorostyrene, p-chlorostyrene, α -methylstyrene, etc.

These compounds can be used as polymers independently, or copolymers of atleast two kinds.

There are few substances that should be restricted during polymerization method, e.g., aliphatic hydrocarbon solvent, e.g., butane, pentane, hexane, heptane, octane, etc., aromatic hydrocarbon solvent, e.g., benzene, toluene, etc., or halogenated hydrocarbon solvent, e.g., methylene chloride, etc., or monomer aromatic vinyl compound as solvent can be used.

As polymerization method, it can be operated batch wise or continuously.

The polymerization temperature is in the range from -50 to 200°C, preferably -20 to 100°C.

The polymer obtained by this polymerization method has high syndiotactic structure without carrying out separation method. Furthermore, alkenyl aromatic compound having almost

さらに溶剤等を用いる適当な分別手法を用いれば、ほぼ 100%に近いシンジオタクチック構造を有するアルケニル芳香族重合体を得ることができる。

【0029】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の成分(a)と成分(b)の混合比率は成分(a)が 1~99 重量%、成分(b)が 99~1 重量%が適当である。

成分(b)が 1 重量%より少ない範囲では、加工性の改良効果が少なく、価格も高価なものとなる。

成分(b)が 99 重量%を超える範囲では、熱変形温度などの熱的性質が低下するので好ましくない。

【0030】

本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、高い耐衝撃性が要求される分野に対しては、さらに成分(c)としてゴム様物質を配合することができる。

ここで、ゴム様物質とは、室温で弾性体である天然および合成の重合体をいう。

該ゴム様物質の具体例としては、天然ゴム、ブタジエン重合体、ブタジエン-スチレン共重合体（ランダム共重合体、ブロック共重合体（SEBS ゴムまたは SBS ゴム等を含む）、グラフト共重合体などすべて含まれる）またはその水素添加物、イソプレン重合体、クロロブタジエン重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン重合体、イソブチレン-ブタジエン共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-スチレン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-ブチレン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン共重合体、パーフルオロゴム、フッ素ゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、シリコーンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、チオコールゴム、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム（例えばポリプロピレンオキシド等）、エピクロルヒドリンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマーなどが挙げられる。

【0031】

これらのゴム様物質は、いかなる製造法（例えば乳化重合法、溶液重合法等）、いかなる触媒

100% syndiotactic structure can be obtained by using suitable separation technique, such as appropriate solvent.

[0029]

The blend ratio of component (a) and (b), component (a) is 1 to 99% by weight, and component (b) is 99 to 1% by weight.

If component (b) is less than 1% by weight, improvement result of moldability are very less, also cost is high.

If component (b) exceeds 99% by weight%, heat deformation temperature or other thermal property decreases considerably.

[0030]

Regarding thermoplastic resin composition of the invention, rubber type material is blended as component (c) from the viewpoint of impact resistance.

Here, elastomer is natural or synthetic polymer, which is an elastomer at room temperature.

The examples are natural rubber, butadiene polymer, butadiene-styrene copolymer {random copolymer, block copolymer (includes SEBS rubber or SBS rubber), graft copolymer, or hydrogenated product, isoprene polymer, chlorobutadiene polymer, butadiene-acrylonitrile copolymer, isobutylene polymer, isobutylene-butadiene copolymer, isobutylene-isoprene copolymer, acrylic acid ester copolymer, ethylene-propylene copolymer, ethylene-butene copolymer, ethylene-propylene-styrene copolymer, styrene-isoprene copolymer, styrene-butylene copolymer, styrene-ethylene-propylene copolymer, perfluoro rubber, fluoro rubber, chloroprene rubber, butyl rubber, silicone rubber, ethylene-propylene-non-conjugated diene copolymer, thiokol rubber, polysulfide rubber, polyurethane rubber, polyether rubber (e.g., polypropylene oxide, etc.), epichlorohydrin rubber, polyester elastomer, polyamide elastomer, etc.

[0031]

These elastomer can be prepared any method (e.g., emulsion polymerization method, solution polymerization method, etc.)

(例えば過酸化合物、トリアルキルアルミニウム、ハロゲン化リチウム、ニッケル系触媒等)でつくられたものでよい。

更に各種の架橋度を有するもの、各種の割合のミクロ構造を有するもの(例えば、シス構造、トランス構造、ビニル基など)、あるいは各種の平均ゴム粒径を有するものも使われる。

また、上記の共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体など各種の重合体として、いずれも本発明のゴム様物質として用いることができる。

また、該共重合体の変性物も本発明のゴム様物質として用いられる。

本発明ではこれらのゴム様物質(変性物を含む)のなかから 1 種以上を選択して使用することができる。

【0032】

ゴム様物質としては、なかでも、エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムが好ましく用いられる。

特に好ましくは不飽和ジカルボン酸などで変性された変性エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムである。

本発明で使用するエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムとしては、エチレンと他の α -オレフィン、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等との共重合体もしくはエチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体等の三元共重合体ゴム等が含まれるが、中でもエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン共重合体ゴムが好ましく用いられる。

これらの共重合体ゴム中のエチレン含量は 15~85 重量%、好ましくは 40~80 重量%である。

すなわちエチレン含量が 85 重量%より多い高結晶性共重合体は通常のゴム成型条件下で加工が難しく、またエチレン含量が 15 重量%より少ないものはガラス転移点(Tg)が上昇し、ゴムの性質が低下するため好ましくない。

好ましいガラス転移点は-10 deg C 以下である。

【0033】

また、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムも使用することができる。

using any catalyst (e.g., peroxide, trialkyl aluminum, lithium halide, nickel catalyst, etc.).

Furthermore, substances possessing various degree of cross-linking, substances possessing microstructure of various ratios (for example, cis structure, trans structure, vinyl group etc), or substances with various average rubber particle size, can be used.

In addition, the above mentioned copolymers can be used as different type of polymers, such as random copolymer, block copolymer, graft copolymer, and each can be used as rubber type material in the invention.

In addition, modified substance of copolymer can be used as elastomer.

Atleast one kind of elastomer (including modified substance) can be used in the invention.

[0032]

As elastomer, ethylene- α -olefin copolymer rubber is preferred.

Specifically, modified ethylene- α -olefin copolymer rubber modified by unsaturated dicarboxylic acid is preferred.

The examples of ethylene- α -olefin copolymer rubber used in the invention are ethylene and other α -olefin, e.g.; propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene, etc., or terpolymer rubber, e.g., ethylene-propylene-1-butene copolymer. Among these, ethylene-propylene copolymer rubber, ethylene-1-butene copolymer rubber is preferred.

Ethylene content in copolymer rubber is 15-85% by weight, preferably 40 to 80% by weight.

In other words, if ethylene content is more than 85% by weight, it is difficult to mold the crystalline copolymer under normal rubber molding conditions. If ethylene content is less than 15% by weight, the glass transition temperature (Tg) rises and elastic properties decreases, hence undesirable.

The preferred glass transition temperature is -10°C .

[0033]

In addition, ethylene- α -olefin-nonconjugate diene copolymer rubber can be used.

共重合体ゴムも使用することができる。

rubber can be used.

その場合、非共役ジエン含量は 20 重量%以下とすることが必要である。

In this case, it is necessary to have non-conjugate diene content less than 20% by weight.

非共役ジエン含量が 20 重量%を超えると混練の際のゲル化により流動性が悪化し、好ましくない。

When non-conjugate diene content exceeds 20% by weight, the fluidity deteriorates with gelation during kneading, hence undesirable.

非共役ジエンとしては、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等が好ましい。

Ethylidene norbornene, dicyclopentadiene, 1,4- hexadiene etc. are used as non-conjugate diene.

また、共重合体ゴムの数平均分子量は押出機中で混練可能なものとするのが好ましく、10,000~100,000 である。

In addition, number-average molecular weight of copolymer rubber is 10,000 to 100,000 which makes it possible to knead in an extruder.

分子量が小さすぎると押出機に供給する際、取扱いが困難であり、また分子量が大きすぎると流動性が小さくなり加工が困難である。

When molecular weight is less, when supplied to an extruder, handling becomes difficult. When molecular weight is too large, fluidity is affected and processing is difficult.

またムーニー粘度(ML_{1+4} , 121 deg C)は 5~120 であることが好ましい。

In addition, Mooney viscosity (ML_{1+4} , 121°C) is preferred to be 5-120.

分子量分布については特に規定されないが、好ましい範囲としては Q 値(重量平均分子量/数平均分子量)が 1~30、さらに好ましくは 2~20 である。

There are no restrictions regarding molecular weight distribution. As preferred range, Q value (weight average molecular weight/number-average molecular weight) is 1 to 30, preferably 2 to 20.

【0034】

[0034]

また、本発明で使用され得る変性エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムとしては、前述のエチレン- α -オレフィンゴムを原料として、不飽和ジカルボン酸をグラフト付加させた不飽和ジカルボン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体が挙げられる。

In addition, as modified ethylene- α -olefin copolymer rubber, using the above mentioned ethylene- α -olefin rubber as raw material, unsaturated dicarboxylate modified ethylene- α -olefin copolymer obtained by graft addition of unsaturated dicarboxylic acid, is used.

ここでいう不飽和ジカルボン酸として無水マレイン酸、マレイン酸、無水フマル酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。

Maleic anhydride, maleic acid, fumaric acid anhydride, citraconic anhydride, etc. can be used as unsaturated dicarboxylic acid.

無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムの製造方法については従来より公知のいかなる方法も用いることができる。

The conventional well known preparation method can be adopted while preparing maleic anhydride-modified ethylene- α -olefin copolymer rubber.

すなわち、炭化水素溶媒中で、エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムとともに無水マレイン酸、ラジカル開始剤を添加し、例えば 60 deg C~150 deg C で数分~数時間反応を行なうことにより変性ゴムを含む溶液が得られる。

In other words, the solvent including modified rubber can be obtained by reacting ethylene- α -olefin copolymer rubber with maleic anhydride after adding radical initiator in the presence of hydrocarbon solvent at 60 to 150°C for several hrs.

この時、必要に応じてアルコール、アミン等を添加し、無水マレイン酸をハーフエステル、ハーフアミド化することもできる。

During this time, alcohol, amine, etc. can be added if required, and half ester, half amidation of maleic anhydride is also possible.

こうして得られた溶液を大量のメタノール、アセトン等に投入して変性ゴムを回収することができる。

また、押出機中でエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムと共に無水マレイン酸、ラジカル開始剤を混練することによっても得ることができ、例えば無水マレイン酸をゴム 100 重量部に対し 0.5~15 重量部、ラジカル開始剤を 0.005~1.0 重量部使用し、150 deg C~300 deg C で数分~数 10 分混練することにより得られる。

この時、必要に応じゲル化防止剤、例えば BHT 等のフェノール系酸化防止剤を併用することもできる。

【0035】

本発明においては、その他各種変性エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムを用いることができ、例えば前述の無水マレイン酸以外にメチルアクリレート、メチルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等から選ばれる単量体化合物により変性された変性エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムが用いられる。

【0036】

また、これらの単量体化合物を 2 種以上同時に用いた変性エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムを用いることもできる。

さらに、エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムおよび各種変性エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムから選ばれる 2 種以上のゴムを同時に用いることもできる。

また、アルケニル芳香族単量体グラフトエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムについては、前述と同様の方法以外に、以下の方法によっても得ることができる。

すなわち、純水にエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムの細断物もしくはペレットを分散剤とともに分散させ、さらにアルケニル芳香族単量体を共重合体ゴムに含浸させた後、ラジカル開始剤を用いて 50~150 deg C、1~5 時間反応させることによりアルケニル芳香族単量体をグラフトしたエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムが得られる。

【0037】

したがって、本発明における(c)成分のゴム様物質として、例えば、エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムを用い、アルケニル芳香族単

In this way, modified rubber can be recovered by adding large amount of methanol, acetone, etc. to the obtained solvent.

In addition, it can be obtained by kneading ethylene- α -olefin copolymer rubber, maleic anhydride, and radical initiator in an extruder, e.g., 0.5 to 15 parts by weight maleic anhydride with respect to 100 parts by weight of rubber, 0.005 to 1.0 parts by weight radical initiator are kneaded for several minutes at 150 to 300°C.

During this time, an agent to prevent gelation, e.g., phenol antioxidant, such as BHT, etc. can be used.

[0035]

In the invention, various other modified ethylene- α -olefin copolymer rubber can be used, e.g., methyl acrylate, methyl methacrylate, allyl glycidyl ether, glycidyl methacrylate etc. can be selected from monomer compound.

[0036]

In addition, ethylene- α -olefin copolymer rubber can be used when atleast two kinds of monomer compounds are used.

Furthermore, ethylene- α -olefin copolymer rubber and various modified ethylene- α -olefin copolymer rubber can be used can be used at the same time.

In addition, the following method is used for the preparation of alkenyl aromatic monomer graft ethylene- α -olefin copolymer rubber.

In other words, chopped ethylene- α -olefin copolymer rubber is dispersed in pure water along with dispersant, after immersing copolymer rubber in alkenyl aromatic monomer, the reaction is carried out adding radical initiator for 1 to 5 hrs at 50 to 150°C, and alkenyl aromatic monomer graft ethylene- α -olefin copolymer rubber is obtained.

[0037]

Therefore, as component (c) elastomer, e.g., using alkenyl aromatic monomer graft ethylene- α -olefin copolymer rubber, using alkenyl aromatic monomer as styrene, there are 4 types

量体としてスチレンを用いた場合、その態様としては、以下の4種類がある。

- (1)エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム
- (2)スチレングラフトエチレン- α -オレフィン共重合体ゴム
- (3)不飽和ジカルボン酸等変性エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム
- (4)スチレングラフト不飽和ジカルボン酸等変性エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム

【0038】

本発明の熱可塑性樹脂組成物に、成分(c)のゴム様物質を配合する場合には、成分(a)と成分(b)の重量和 100 重量部に対し、成分(c)は 1~50 重量部の範囲で配合するのが好ましい。

成分(c)が 1 重量部未満では成分(c)による衝撃性改良の効果が少なく、また、50 重量部を超すと本発明の熱可塑性樹脂組成物の持つ優れた性質が著しく弱められるので好ましくない。

【0039】

本発明の熱可塑性組成物には、ガラス繊維、カーボン繊維などの強化剤、カーボンブラック、シリカ、 TiO_2 などの無機質の充填剤または有機質の充填剤、可塑剤、安定剤、難燃剤、染料および顔料などを添加することも可能である。

ここで強化剤とは、それを配合することにより曲げ強度、曲げ弾性率、引張強度、引張弾性率、および加熱変形温度などの機械的あるいは熱的性質を増大させるものをいい、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維の他に、アルミナ繊維、高弾性ポリアミド繊維、高弾性ポリエステル繊維、炭化ケイ素繊維、チタン酸塩ホイスカーなどが挙げられる。

これら強化剤の配合量は、少なくとも強化に有効な量が含まれれば充分ではあるが、一般には本発明の熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対して、約 5~100 重量部の範囲が好ましい。

本発明において、特に好ましい強化剤はガラス繊維である。

【0040】

本発明の熱可塑性樹脂組成物においては難燃剤を用いることができる。

本発明において有用な難燃剤は当業者に広く知られている一群の化合物を含む。

explained below.

- (1) ethylene- α -olefin copolymer rubber
- (2) styrene graft ethylene- α -olefin copolymer rubber
- (3) unsaturated dicarboxylic acid-modified ethylene- α -olefin copolymer rubber
- (4) styrene graft unsaturated dicarboxylic acid-modified ethylene- α -olefin copolymer rubber

[0038]

In thermoplastic resin composition, the amount of component (c) is 1 to 50 parts by weight with respect to 100 parts by weight of component (a) and (b).

If component (c) is less than 1 part by weight, the impact resistance is inadequate. If it exceeds 50 parts by weight, the outstanding properties of thermoplastic resin composition are deteriorated, and hence undesirable.

[0039]

In the thermoplastic composition, various additive agents, e.g., reinforcer, such as glass fiber, inorganic or organic filler, e.g., carbon fiber, carbon black, silica, TiO_2 , plasticizer, stabilizer, flame retardant, dye, pigment, etc. can be added.

As reinforcer, it should have flexural strength, flexural modulus, tensile strength, tensile modulus, and heat deformation temperature or other mechanical or thermal properties, e.g., glass fiber, carbon fiber, alumina fiber, highly elastic polyamide fibre, highly elastic polyester fiber, silicon carbide fiber, titanate, whisker, etc.

The amount of reinforcer is 5 to 100 parts by weight with respect to 100 parts by weight of thermoplastic resin composition.

The preferred reinforcing agent is glass fibre.

[0040]

The fire retardant can be used in the thermoplastic resin composition.

The useful fire retardant that includes one group compound is widely known by person skilled in the art.

知られている一群の化合物を含む。

一般的には、これらの中でより重要な化合物は、例えば、臭素、塩素、アンチモン、リンおよび窒素のような難燃性を付与できるこれらの元素を含む化合物が用いられる。

例えば、ハロゲン化有機化合物、酸化アンチモン、酸化アンチモンとハロゲン化有機化合物、酸化アンチモンとリン化合物、リン単体あるいはリン化合物、リン化合物あるいはリン-窒素結合を有する化合物とハロゲン含有化合物、あるいはこれらの2種以上混合したものなどである。

難燃性添加物の量は、厳密なものではないが、難燃性を付与するのに十分な量であればよい。

あまり多くすることは軟化点の低下など、物理的特性を損なうので得策ではない。

これらの適正量としては、本発明の熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に対し、難燃剤は、好ましくは 0.5~50 重量部、より好ましくは 1~25 重量部、さらに好ましくは 3~15 重量部配合される。

【0041】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造する方法に特に制限はなく、通常の公知の方法を用いることができる。

溶液状態で混合し、溶剤を蒸発させるか、非溶剤中に沈澱させる方法も効果的であるが、工業の見地からみて、熔融状態で混練する方法が好ましい。

熔融混練には一般に使用されている一軸又は二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることができる。

特に二軸の高混練機が好ましい。

混練に際しては、核樹脂成分はいずれも予めタンブラーまたはヘンシェルミキサーのような装置で均一に混合することが好ましいが、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

混練された樹脂組成物は射出成形、押出成形その他各種の成形法によって成形されるが本発明はまた、予め混練の過程を経ず、射出成形や押出成形時にドライブレンドして熔融加工操作中に直接混練して成形加工品を得る方法をも包含する。

widely known by person skilled in the art.

Generally, the important compound, e.g., the compound containing atoms that impart fire retardancy, such as bromine, chlorine, antimony, phosphorus, and nitrogen are used.

For example, halogenated organic compound, antimony oxide, antimony oxide and halogenated organic compound, antimony oxide and phosphorus compound, phosphorus unit or phosphorus compound, phosphorus compound or compound containing phosphorus-nitrogen bond and halogen containing compound, or mixture of at least two kinds.

The amount of flame resistance additive is not accurate, the amount required to impart flame resistance is required.

If it is in large amount, the physical properties are affected, e.g, lowering of softening point.

The preferred amount of fire retardant is 0.5 to 50 parts by weight, preferably 1 to 25 parts by weight, and most preferred 3 to 15 parts by weight with respect to 100 parts by weight of thermoplastic resin composition.

[0041]

There are no restrictions regarding manufacturing method for thermoplastic resin composition, the well known method can be adopted easily.

After mixing in solution state, it is precipitated in non-solvent medium after evaporating solvent, but the method of kneading in molten state is preferred.

During melting and kneading, monoaxial or biaxial extruder, various kneader can be used.

Specifically, biaxial higher kneader is preferred.

In case of kneading, the resin components are mixed uniformly with the help of tumbler or henschel mixer, but as per the requirement, the method of supplying components separately to the kneader can also be used.

The kneaded resin composition is molded any of the molding method, e.g., injection molding, extrusion molding, etc. In case of injection molding, extrusion molding, after dry blending, it is kneaded directly during molten fabrication operations, and molded articles can be obtained.

【0042】

本発明において混練順序に特に制限はなく変性ポリフェニレンエーテル(a)及び主としてシンジオタクチック構造を有するアルケニル芳香族重合体(b)を一括混練してよく、あるいは、ゴム様物質(c)を配合する場合は、予め変性ポリフェニレンエーテル(a)と主としてシンジオタクチック構造を有するアルケニル芳香族重合体(b)を混練して組成物を得た後、次いでゴム様物質(c)を混練してもよい。

またその他の混練順序もとり得る。

【0043】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形や押出成形などにより成形品、シート、チューブ、フィルム、繊維、積層物、コーティング材などに成形される。

特に自動車部品、例えば、バンパー、インストルメントパネル、フェンダー、トリム、ドアパネル、ホイールカバー、サイドプロテクター、ガーニッシュ、トランクリッド、ボンネット、ルーフ等の内装・外装材料、さらには耐熱性の要求される機械部品に用いられる。

また、二輪車用部品として、例えば、カバリング材、マフラーカバー、レッグシールドなどに用いられる。

さらに、電気、電子部品としてハウジング、シャーシー、コネクタ、プリント基板、ブーリー、その他、強度及び耐熱性の要求される用途に用いられる。

【0044】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明はこれらに限定されることはない。

なお、アミンの定量、NMR 測定、成形品の物性についてはそれぞれ次の方法で測定した。

【0045】

(原料ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル中のアミンの定量)

・全アミン中の窒素含量:試料約 1g を秤量して、クロロホルム 50cc 中に溶解し、酢酸 5cc を加えた後、京都電子(株)製電位差滴定装置

[0042]

There are no restrictions regarding the order of mixing. First, modified polyphenylene ether (a) and syndiotactic alkenyl aromatic compound (b) can be kneaded, or, in case of blending elastomer component (c), pre-kneaded modified polyphenylene ether (a) and syndiotactic alkenyl aromatic compound (b) is kneaded with elastomer component (c).

Moreover, some other order can also be followed.

[0043]

The thermoplastic resin composition is used for the molded articles, such as sheet, tube, film, fiber, lamination, coating, etc. by injection molding or extrusion molding.

It is used in automobile components, e.g., bumper, instrument panel, fender, trim, door panel, wheel cover, side protector, garnish, trunk lid, hood, roof or other internal or external components, further it can be used for machine parts where heat resistance is required.

In addition, it is used as components for two wheel vehicle, e.g., covering material, muffler cover, hosiery shield, etc.

Furthermore, it can be used for electrical and electronic components, such as housing, chassis, connector, print material, pulley, etc. where strength and heat resistance is required.

[0044]

[Working Example(s)]

Hereinafter, the invention is explained with the help of embodiments.

Furthermore, amine content, NMR measurement, physical properties of molded articles are measured by the following methods.

[0045]

(Amount of amine in raw material polyphenylene ether, modified polyphenylene ether))

* Nitrogen content in total amine: After weighing 1g test sample, it was dissolved in 50 cc chloroform. After adding 5 cc acetic acid, potentiometric titration was carried out using

AT-310(ガラス-カロメル電極、滴定液 0.1 モル過塩素酸、(酢酸溶液))を用いて電位差滴定を行い、次式にしたがって全アミン中の窒素含量を求めた。

$$N_T = 0.0014 \times A \times C_1 \times 100/S$$

N_T : 全アミンの窒素含量(%)

A: 滴定量(cc)

S: 試料量(g)

C_1 : 過塩素酸溶液の濃度(モル/リットル)

【0046】

・ 第 3 級アミン中の窒素含量: 試料約 1g を秤量して、クロロホルム 50cc 中に溶解し、無水酢酸 5cc を加え放置した後、酢酸 5cc を加え、全アミン中の窒素含量滴定の場合と同様に電位差滴定を行い、次式にしたがって 3 級アミン中の窒素含量を求めた。

$$N_3 = 0.0014 \times B \times C_2 \times 100/S$$

N_3 : 第 3 級アミン中の窒素含量(%)

B: 滴定量(cc)

S: 試料量(g)

C_2 : 過塩素酸溶液の濃度(モル/リットル)

【0047】

・ 第 2 級アミン中の窒素含量: 試料約 1g を秤量して、クロロホルム 50cc 中に溶解し、サリチルアルデヒド 0.5cc を加え、放置したのち滴定試薬を 0.1 モル/リットル塩酸の 2-プロパノール溶液とした以外は全アミン量滴定の場合と同様にして電位差滴定を行い、次式にしたがってまず試料中の(第 2 級アミン+第 3 級アミン)の窒素含量 $N_{2,3}$ (%) を求めた。

$$N_{2,3} = 0.014 \times C \times D \times 100/S$$

C: 滴定塩酸の濃度(モル/リットル)

D: 滴定量(cc)

S: 試料量(g)

次に次式にしたがって試料中第 2 級アミンの窒素含有量 N_2 (%) を求めた。

Kyoto Electronics Manufacturing Co. Ltd.(potentiometric titration equipment AT-31 0 (glass-calomel electrode, titration liquid 0.1 mole perchloric acid, (acetic acid solution))). The nitrogen content in amine was calculated using the below mentioned formula.

$$N_T = 0.0014 \times A \times C_1 \times 100/S$$

N_T : nitrogen content (%) of amine

A: titration amount (cc)

S: sample weight (g)

C_1 : concentration of perchloric acid solution (mole/liter)

[0046]

Nitrogen content in tertiary amine: After weighing 1g test sample, it was dissolved in 50-cc chloroform. After adding 5 cc acetic anhydride and leaving for some time, 5 cc acetic acid was added and potentiometric titration was carried out. The nitrogen content in tertiary amine was calculated using the below mentioned formula.

$$N_3 = 0.0014 \times B \times C_2 \times 100/S$$

N_3 : nitrogen content (%) in tertiary amine

B: titration amount (cc)

S: sample weight (g)

C_2 : concentration of perchloric acid solution (mole/liter)

[0047]

Nitrogen content in secondary amine: After weighing 1g test sample, it was dissolved in 50-cc chloroform, and 0.5 cc salicyl aldehyde was added to it. The potentiometric titration was carried out except using 2 -propanol solution of titration reagent 0.1 mole/liter hydrochloric acid. The nitrogen content $N_{2,3}$ (%) in (tertiary + secondary amine) was calculated using the below mentioned formula.

$$N_{2,3} = 0.014 \times C \times D \times 100/S$$

C: concentration of titration hydrochloric acid (mole/liter)

D: titration amount (cc)

S: sample weight (g)

With the help of following formula, nitrogen content N_2 (%) in secondary amine in sample was determined.

$$N_2 = N_{2,3} - N_3$$

【0048】

・第1級アミン中の窒素含量:次式にしたがって試料中の第1級アミンの窒素含量 N_1 (%) を求めた。

$$N_1 = N_T - N_2 - N_3$$

【0049】

(NMR 測定)ブルカー社製 AMX600 型スペクトロメータを用い、 ^1H の共鳴周波数が 600.14MHz、 ^{13}C の共鳴周波数が 150.92MHz で測定を行なった。

試料は CDCl_3 に溶解し、測定温度は 40 deg C であった。

化学シフトは、 ^1H -NMR の場合 CHCl_3 のピークを 7.24ppm とし、 ^{13}C -NMR の場合 $^{13}\text{CDCl}_3$ のピークを 77.1ppm として算出した。

なお、R-1 のピークの帰属は主にマクロモレキュルズ(Macromolecules)、23 巻 1318~1329 頁(1990 年)の論文に基づいて行った。

【0050】

(成形品の物性測定方法)物性測定は池貝鉄工(株)製 PCM-30 型二軸押出機を用いてシリンダー設定温度 260~280 deg C で組成物を混練した後、日精樹脂工業(株)製 PS40E5ASE 型射出成形機を用いて、成形温度 260 deg C~280 deg C、金型温度 50 deg C で射出成形した成形品について行った。

(曲げ弾性率)試験片(6.4mm 厚)について ASTM D790 に準じて、測定した。

(加熱変形試験(TDUL))試験片(6.4mm 厚)について荷重 18.6kg で ASTM D648 に準じて測定した。

(アイゾット衝撃強度)試験片(6.4mm 厚)についてノッチ付きで JIS K7110 に従い、室温で測定した。

【0051】

参考例 1 {成分(a)の変性ポリフェニレンエーテル}

攪拌機、温度計、コンデンサーおよびオートクレーブの底部まで届いた空気導入管を備えた容量 10 リットルのジャケット付きオートクレーブにキシレン 3420g、メタノール

$$N_2 = N_{2,3} - N_3$$

【0048】

Nitrogen content in primary amine: nitrogen content N_1 (%) in primary amine in sample was determined by the following formula.

$$N_1 = N_T - N_2 - N_3$$

【0049】

(MNR measurement) The measurement was carried out using Bruker Co. product AMX600 type spectrometer, resonant frequency of ^1H 600.14 MHz, resonant frequency of ^{13}C 150.92 MHz.

The test sample was dissolved in CDCl_3 , and was measured at 40°C.

The chemical shift, in case of ^1H -NMR, the peak of CHCl_3 was determined at 7.24 ppm, in case of ^{13}C -NMR, $^{13}\text{CDCl}_3$ peak was determined at 77.1 ppm.

Furthermore, the identification of R-1 peak was performed on the basis of Macromolecules, Vol.23, pages 1318~1329 (1990).

【0050】

(Physical properties measurement method): After kneading composition at cylinder temperature 260~280°C using Ikegai Tekko PCM-30 type biaxial extruder, the injection molding was carried out at molding temperature 260~280°C, tool temperature 50°C using Nissei Plastic Industrial Co. Ltd., model PS40E5ASE.

(Flexural modulus) It was measured in accordance with ASTM D790 for test sample (6.4 mm thick).

(Heat deformation test (TDUL): It was measured in accordance with ASTM D648 for test sample (6.4 mm thick) at 18.6 kg load.

(Izode impact strength): It was measured in accordance with JIS K7 110 for test sample (6.4 mm thick) notched at room temperature.

【0051】

Reference Example 1 { Component (a) modified polyphenylene ether }

In an extruder equipped with thermometer, condenser and jacketed autoclave with capacity 10 l that has air inlet tube which reaches to bottom part of autoclave, 3420g xylene, 1366g methanol, 1222g (10.02 mole) 2,6-dimethyl phenol and

1366g、2,6-ジメチルフェノール 1222g(10.02 モル)および水酸化ナトリウム 24g を仕込み均一な溶液とした後、該溶液をジエタノールアミン 33.8g、ジ-n-ブチルアミン 27.7g(0.233 モル、2,6-ジメチルフェノール 1 モルに対して 0.0233 モル)および塩化マンガン四水和物 0.99g をメタノール 100g に溶解した溶液に加えた。

ついで、内容物を激しく攪拌しながら、これに空気を 5 リットル/分の流量で吹き込んだ。

反応温度および圧力をそれぞれ 35 deg C および 9kg/cm² に維持した。

空気の吹き込み開始から 7 時間経過した時点で空気の供給を停止し、反応混合物を酢酸 66g とメタノール 4,900g の混合物中へ投じた。

得られたスラリーを減圧ろ過し、湿潤状態のポリフェニレンエーテルを単離した。

単離したポリフェニレンエーテルをメタノール 7,200g で洗浄した後、150 deg C で一夜減圧乾燥し、乾燥状態のポリフェニレンエーテル 1160g を得た。

全く同様の操作で 2 回ポリフェニレンエーテルの合成を繰り返し行ない、乾燥状態のポリフェニレンエーテルを計 2320g 得た。

このポリフェニレンエーテルの数平均分子量は 6000、数平均重合度は 50、 $\eta_{sp}/C=0.48\text{dl/g}$ であった。

以下本ポリフェニレンエーテルを R-1 と略記することがある。

表 1 に R-1 の各種アミンの窒素含量を示す。

これから、ポリフェニレンエーテルの 2 位および 6 位の置換メチル基の 0.43% が第 3 級ジブチルアミノ基に置換されていることがわかる。

【0052】

ポリフェニレンエーテル R-1 を 100 重量部、酸化防止剤イルガノックス 1330(商品名)0.3 重量部、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール 0.2 重量部をヘンシェルミキサーで混合後、池貝鉄工(株)製二軸押出機 PCM-30 を使用し、ホッパーを窒素雰囲気下としたところへ投入して、シリンダー設定温度 273 deg C、スクリー回転数 80rpm で、脱揮を行ないながら混練を行った。

24 g sodium hydroxide was inserted as uniform solvent, the solvent was mixed with 33.8g diethanolamine, 27.7g (0.233 mole, 0.0233 with respect to 1 mole of 2,6-dimethyl phenol), and 0.99g manganese chloride tetrahydrate in 100g methanol.

Next, while agitating the contents, air was blown at the rate of 5 liter/minute.

The reaction temperature and pressure was maintained at 35°C and 9 kg/cm² respectively.

The air supply was stopped after 7 hrs. from the start time, the reaction mixture was mixed with the mixture of 66g acetic acid and 4900g methanol.

The obtained slurry was decompressed filtered, and moist polyphenylene ether was isolated.

After washing isolated polyphenylene ether with 7200g methanol, it was dried overnight at reduced pressure at 150°C, and 1160g dried polyphenylene ether was obtained.

Similarly, polyphenylene ether was synthesized twice with similar operations, and 2320g dried polyphenylene ether was obtained.

The number-average molecular weight of polyphenylene ether was 6000, the number average polymerization degree was 50, and $\eta_{sp}/C = 0.48 \text{ dl/g}$.

Hereinafter, polyphenylene ether is abbreviated as R-1.

Nitrogen content of various amine of R-1 is shown in Table 1.

It is understood that 0.43% of polyphenylene ether with substituent methyl group at 2 and 6 position is substituted by tertiary dibutyl amino group.

【0052】

After mixing 100 parts by weight R-1 polyphenylene ether, 0.3 parts by weight antioxidant Irganox 1330 (trade name), 0.2 parts by weight 2,6-di-t-butyl-4-methyl phenol by henschel mixer, using Ikegai Tekko biaxial extruder PCM-30, hopper was introduced under nitrogen atmosphere, the kneading was carried out along with evaporation at preset temperature 273°C, screw rotation 80 rpm.

得られた変性ポリフェニレンエーテルの数平均分子量は 6800、数平均重合度は 56.7 であった。

以下、本変性ポリフェニレンエーテルを a-1 と略記することがある。

表 1 に a-1 の各種アミンの窒素含量を示す。

原料ポリフェニレンエーテルと比較すると、第 3 級アミンが大幅に減少し、第 1 級アミンが著しく増加した変性ポリフェニレンエーテルが得られたことがわかる。

【0053】

【表 1】

Results of nitrogen amount in polyphenylene ether, modified polyphenylene ether

Sample	Nitrogen content (%)			
	N _r	N ₁	N ₂	N ₃
R-1	0.10	<0.01	<0.01	0.10
a-1	0.09	0.07	<0.01	0.02

【0054】

これから、ポリフェニレンエーテルの 2 位および 6 位の置換メチル基の 0.30% がアミノメチレン基に置換されていることがわかる。

R-1 および a-1 の 2 次元 HMQC NMR スペクトルを、それぞれ図 1 および図 2 に示す。

【0055】

図 1 において、縦軸は ¹³C の化学シフト、横軸は ¹H の化学シフトを示す。

このスペクトルにおいては、観測時に ¹³C のデカップリングを行っていないため、1 つのシグナルは ¹H 軸方向に分裂した 2 つのピークとして観測される。

シグナルの ¹³C-NMR 化学シフトは、ピーク位置で与えられる。

¹H-NMR 化学シフトは、分裂した 2 つのピーク位置の midpoint で与えられる。

図中、矢印で示す。

【0056】

図 2 において、縦軸は ¹³C の化学シフト、横軸は ¹H の化学シフトを示す。

The number-average molecular weight of modified polyphenylene ether was 6800, the number average polymerization degree was 56.7.

Hereinafter, modified polyphenylene ether is abbreviated as a-1.

Nitrogen content of various amine of a-1 is shown in Table 1.

When compared to raw material polyphenylene ether, tertiary amine had reduced considerably, modified polyphenylene ether with increased primary amine was obtained.

[0053]

[Table 1]

[0054]

It is understood that 0.30% of methyl group substituted at 2nd and 6th position of polyphenylene ether is substituted by amino methylene group.

Two dimensional HMQC NMR spectrum of R-1 and a-1 are shown in the Figure 1 and Figure 2 respectively.

[0055]

In Figure 1, vertical axis shows chemical shift for ¹³C, horizontal axis shows chemical shift for ¹H.

Regarding this spectrum, since decoupling is not carried out during measurement, one signal is measured as 2 peaks disintegrated in ¹H axial direction.

¹³C-NMR chemical shift signal is given by peak position.

¹H-NMR chemical shift is given by the midpoint of 2 peak position which are separated.

In the drawing, arrows are given.

[0056]

In Figure 2, vertical axis shows chemical shift for ¹³C, horizontal axis shows chemical shift for ¹H.

このスペクトルにおいては、観測時に ^{13}C のデカップリングを行っていないため、1 つのシグナルは ^1H 軸方向に分裂した 2 つのピークとして観測される。

シグナルの ^{13}C -NMR 化学シフトは、ピーク位置で与えられる。

^1H -NMR 化学シフトは、分裂した 2 つのピーク位置の midpoint で与えられる。

図中、矢印で示す。

【0057】

主なピークの帰属は以下のとおりである。

R-1 の 2 次元 HMQC NMR スペクトル中、 ^{13}C :58.1ppm、 ^1H :3.62ppm の化学シフトをもつシグナルは、文献 Macromolecules、23、1318(1990)によりジブチルアミンの結合したポリフェニレンエーテルのフェニレン基の 2 位あるいは 6 位のメチレン基の炭素および水素にそれぞれ帰属される。

このシグナルの強度は a-1 では大幅に減少し、新たに ^{13}C :36.3ppm、 ^1H :3.89ppm の化学シフトを持つシグナルが認められる。

文献 Phytochem.、18、1547(1979)により第一級アミンの結合したベンジル基のメチレン基の炭素の化学シフトが 39.4ppm を示すこと、また文献 Aldrich Library of NMR Spectra、II、1066(1983)により、第一級アミンの結合したベンジル基のメチレン基の水素の化学シフトが 3.9ppm を示すことが知られている。

したがって、a-1 で認められた ^{13}C :36.3ppm、 ^1H :3.89ppm の化学シフトを持つシグナルは、第 1 級アミンの結合したポリフェニレンエーテルのフェニレン基の 2 位あるいは 6 位のメチレン基の炭素および水素に帰属される。

この結果は、先の滴定によるアミノ基の分析結果と一致する。

【0058】

参考例 2〔成分(b)の主としてシンジオタクチック構造を有するアルケニル芳香族重合体〕

本発明の実施例に使用した、シンジオタクチックポリスチレン及びアタクチックポリスチレンは特開昭 63-191811 号に記載された処方に従って、以下に述べる触媒成分(A)及び(B)を使用して製造したものである。

実施例中のポリスチレンの分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用

Regarding this spectrum, since decoupling is not carried out during measurement, one signal is measured as 2 peaks disintegrated in ^1H axial direction.

^{13}C -NMR chemical shift signal is given by peak position.

^1H -NMR chemical shift is given by the midpoint of 2 peak position which are separated.

In the drawing, arrows are given.

[0057]

Attribute of main peak is as follows.

In two dimensional HMQC NMR spectrum of R-1, the signal possessing chemical shift of ^{13}C : 58.1ppm, ^1H : 3.62ppm is attributed to carbon and hydrogen atom of methylene group at 6th position or phenylene group at 2nd position of polyphenylene ether bonded with dibutyl amine as per literature Macromolecules, 23, 1318(1990).

The intensity of the signal decrease considerably in a-1, and signal possessing chemical shift of ^{13}C : 36.3ppm, ^1H : 3.89ppm is observed..

The chemical shift of carbon of methylene group of benzyl group bonded with primary amine shows 34.9 ppm as per literature Phytochem,18, 1547 (1979). The chemical shift of hydrogen of methylene group of benzyl group bonded with primary amine shows 3.9 ppm as per literature Aldrich Library of NMR Spectra, II,1066 (1983).

Therefore, the signal possessing chemical shift of ^{13}C : 36.3ppm, ^1H : 3.89ppm observed by a-1 is attributed to carbon and hydrogen of methylene group at 6th position or phenylene group at 2nd position of polyphenylene ether bonded to primary amine.

As a result, it matches with the analysis result of amino group by the titration.

[0058]

Reference Example 2 {alkenyl aromatic polymer possessing mainly syndiotactic structure of component (b)}

Syndiotactic polystyrene and atactic polystyrene is manufactured by the process mentioned in JP63-191811 using catalyst component (A) and (B).

The molecular weight of polystyrene in embodiment is given by calculated weight average molecular weight using gel

い算出した重量平均分子量で示した。

GPC はウォーターズ製 150C 型を用いた。

測定は 140 deg C で、溶媒として o-ジクロロベンゼンを用いた。

カラムは Shodex80M/S カラムを 3 本用いた。

検量線作成用ポリスチレンは分子量範囲 500 から 6.8×10^6 の単分散ポリスチレン 14 種類を用いた。

スチレン重合において得られたポリマーの立体規則性は、 ^{13}C NMR スペクトルより求められるシンジオタクチックペンタッド分率(以後 (Y Y Y Y) 分率と略する。)値で評価した。

測定は日本電子製 FX-100 スペクトロメーターを用い、135 deg C で行なった。

なおポリマーは o-ジクロロベンゼンに溶解した。

NMR スペクトルの帰属は、マクロモレキュラー・ヘミー(Makromolekulare Chemie.)1982 年発刊、第 3 巻、181~185 頁に記載された帰属を参考に行なった。

【0059】

(1)触媒成分(A)の調製

攪拌機を備えた内容積 10l のフラスコに 2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルスルフィドを 90mmol 採り、アルゴン置換した後乾燥した n-ブチルエーテル 5l を加え攪拌、溶解した。

この溶液に四塩化チタン 90mmol を加えた。

25 deg C で攪拌下、2 時間反応を行なった。

その後静置し、上澄み液を除き沈澱部を回収、洗浄した。

沈澱の一部をトルエンに溶解し、Ti が 0.001mmol/ml 含有されている溶液を調製した。

【0060】

(2)触媒成分(B)の調製

攪拌機、滴下ロート、環流コンデンサーを備えた内容積 5l のフラスコをアルゴンで置換した後、440g(1.76mol)の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 3l のトルエンに懸濁させ、内温を 5 deg C に保ち、攪拌を行ないながら、トリメチルアルミニウム 560ml(5.8mol)とトルエン 700ml からな

permeation chromatography (GPC).

Waters product 150C was used for GPC.

It was measured at 140°C, and solvent o-dichlorobenzene was used.

The column used were three Shodex80 M/S columns.

Polystyrene used for curve preparation was from molecular weight range 500 to 6.8×10^6 monodisperse polystyrene 14 types.

In styrene polymer, the stereoregularity of obtained polymer is evaluated by syndiotactic pentad ratio (hereinafter, abbreviated to (Y Y Y Y) ratio) by ^{13}C NMR spectra.

It was measured using FX-100 spectrometer by JEOL at 135°C.

Furthermore, the polymer was melted in o-dichlorobenzene.

The attribute of NMR spectrum is referred by Makromolekulare Chemie,1982 issue, Volume 3, pages181~185.

[0059]

Manufacturing of (1) catalyst component (A)

90 mmol of 2,2'-dihydroxy-3,3'-di-t-butyl-5, 5'-dimethyl diphenylsulfide was put in a flask of internal volume 10l equipped with agitator, substituted by argon, dried, 5l n-butyl ethyl was added, agitated and mixed.

90 mmol titanium tetrachloride was added to the solution.

The reaction was carried out for 2 hrs agitating at 25°C.

After keeping for some time, precipitated part was recovered after removing supernatant liquid, and was washed.

Precipitated part was melted in toluene, and solution containing 0.001mmol/ml Ti was manufactured.

[0060]

Manufacturing of (2) catalyst component (B)

After substituting flask of internal volume 5l equipped with mixer, dropping funnel, reflux condenser with argon, 440g (1.76 mol $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) was suspended in 3l toluene, and maintained at internal temperature 5°C, and while agitating, solution comprising 560 ml (5.8 mol) trimethyl aluminum and 700 ml toluene was dripped over 6 hours.

る溶液を 6 時間かけて滴下した。

滴下終了後、フラスコ内温を 5 deg C に保ちながら 40 時間攪拌を行ない、引き続き室温で 20 時間攪拌を続けた。

沈澱物を除去した後、減圧下溶媒を除去し、130g のメチルアルミノオキサンを得た。

重合にはトルエンで希釈して(0.05g/ml)使用した。

【0061】

(3)シンジオタクチックポリスチレンの製造

攪拌装置を備えた内容積 10l の三つ口フラスコをアルゴン置換した後、トルエン 3l 及びスチレン 2l を投入し、フラスコ内温を 25 deg C に保った。

合成した触媒成分(A)の溶液 300ml とアルミノオキサン溶液触媒成分(B)1l をフラスコに投入し、重合を開始した。

攪拌下 25 deg C で 14 時間重合を行なった後、メタノール 1l を投入し 30 分間攪拌を続けた。

ポリマーを濾別し、IN-HCl/メタノール液で洗浄した後、引き続きメタノールで洗浄し、60 deg C で 2 時間減圧下で乾燥した。

得られたポリスチレンは 325 deg C でこれは Ti 原子当たり 77.4kg のポリマーが生成したことに相当する。

得られたポリスチレンの分子量は 4.8×10^5 で、(Y Y Y Y) 分率は 0.98 以上であり、シンジオタクチックポリスチレンであった。

全く同様の操作を 5 回くり返し計 1625g のシンジオタクチックポリスチレンを得た。

【0062】

実施例 1~3、比較例 1~3

表 2 の組成で各成分を安定剤とともにヘンシェルミキサーで一括混合した後、混練、成形した。

得られた組成物(成形体)の物性を表 2 に示す。

表 2 から、本発明の熱可塑性樹脂組成物は耐熱性、機械的性質などが優れた熱可塑性樹脂組成物であることがわかる。

【0063】

and 700 ml toluene was dripped over 6 hours.

After the completion of dripping, the agitation was carried for 40 hrs while maintaining the temperature at 5°C, and was further agitated for 20 hrs at room temperature.

After the removal of precipitated portion, the solvent was removed under reduced pressure, and 130 g methyl aluminoxane was obtained.

In polymerization, the dilution is done with toluene, and (0.05g/ml) was used.

[0061]

Production of (3) syndiotactic polystyrene

After argon substitution of double inlet flask of internal volume 10l which has stirring apparatus, 3l toluene and 2l styrene was fed, and flask internal temperature was maintained at 25°C.

300 ml solution of synthesized catalyst component (A) and 1l aluminoxane solution catalyst component (B) was fed into the flask, and polymerization was initiated.

After the polymerization reaction for 14 hours at 25°C, 1l methanol was added and agitated for 30 min.

Polymer was filtered out, after washing with IN- HC I/methanol liquid, it was dried for 2 hrs. at 60°C after washing with methanol.

The obtained polystyrene at 325°C is suitable for preparing 77.4 kg polymer per Ti atom.

The molecular weight of obtained polystyrene was 4.8×10^5 , (Y Y Y Y) ratio was atleast 0.98, and was syndiotactic polystyrene.

1625 g syndiotactic polystyrene was obtained after repeating the operations for 5 times.

[0062]

Embodiment 1~3, Comparative Example 1~3

After mixing the components in the ratio shown in table 2 with stabilizer by henschel mixer, kneaded, and molded.

The properties of obtained composition (molded article) are shown in Table 2.

From Table 2, it is understood that the thermoplastic resin composition excels in heat resistance, mechanical property etc.

[0063]

【表 2】

[Table 2]

	Composition ratio (wt%)					Physical properties		
					Component (c)	TDUL (°C)	Flexural modulus (kg/cm ²)	Izode impact strength (kg.cm/cm)
	Modified polyphenylene ether	Polyphenylene ether	Syndiotactic polystyrene	Atactic polystyrene	Elastomer			
Embodiment 1	a-1 40	0	b-1 60	0	0	169	31000	4
Embodiment 2	a-1 28	0	b-1 58	0	14*1	148	24600	32
Embodiment 3	a-1 28	0	b-1 58	0	14*2	153	25400	30
Comparative example 1	0	R-1 40	0	60*3	0	144	28900	2
Comparative example 2	0	R-1 40	b-1 60	0	0	151	17500	2
Comparative example 3	0	R-1 28	b-1 58	0	14*1	139	21200	26

1: Shell Chemicals product, Kuraton D-110 1 [styrene-butadiene block copolymer]

2: Sumitomo Chemicals product, Bondfast 2C

3: Sumitomo Chemicals product, Espride 6S [MFR (200°C, load 5 kg)= 2.2]

【0064】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性、成形加工性および機械的性質が優れており、このような特性を生かして射出成形や押出成形などにより成形品、シート、チューブ、フィルム、繊維、積層物、コーティング材等に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

ポリフェニレンエーテル(R-1)の 2 次元 HMQC NMR スペクトル図。

【0064】

[Result of the Invention]

The thermoplastic resin composition of the invention excels in heat resistance, molding property and mechanical property. It is ideal for molded articles, sheet, tube, film, fiber, lamination, coating etc. by injection molding or extrusion molding.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

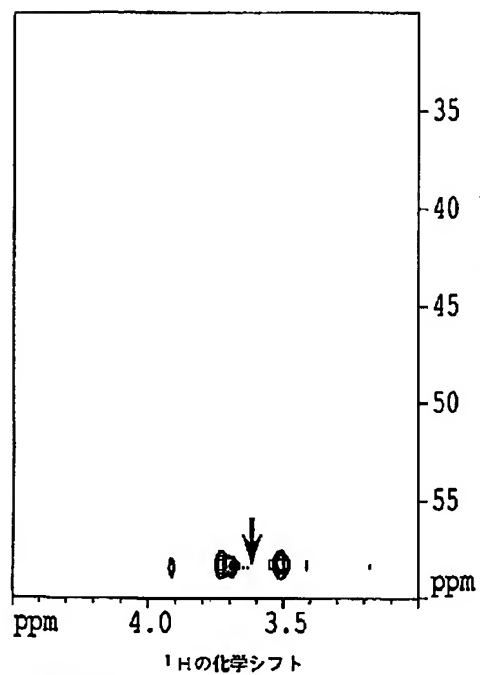
Two dimensional HMQC NMR spectrum of polyphenylene ether (R-1).

HMQC NMR スペクトル図。

【図 2】

変性ポリフェニレンエーテル(a-1)の 2 次元
HMQC NMR スペクトル図。

Drawings



【図 1】

【図 2】

ether (R-1).

[Figure 2]

Two dimensional HMQC NMR spectrum of modified
polyphenylene ether (a-1).

[Figure 1]

[Figure 2]

